

FLAME RETARDANT POLYESTER RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP10077396

Publication date: 1998-03-24

Inventor: YAMAMOTO MASANORI; KISHIMOTO SHINTARO

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- International: C08L67/02; C08K5/3477; C08K5/521; C08K5/524; C08K5/5399; C08L71/12; C08L81/02

- European:

Application number: JP19970008476 19970121

Priority number(s): JP19970008476 19970121; JP19960037904 19960226; JP19960179114 19960709

Abstract of JP10077396

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a polyester resin composition, hardly corroding at the time of molding processing and excellent in flame retardance. **SOLUTION:** This flame retardant polyester resin composition comprises the following components (A) to (H): (A) 95-30 pts.wt. of a polyester resin, (B) 5.0-70 pts.wt. of a polyphenylene ether resin and/or a polyphenylene sulfide resin and further (C) 0.05-10 pts.wt. of a compatibilizing agent, (D) 2.0-45 pts.wt. of a phosphoric ester compound or a phosphonitrile compound, (E) 0-150 pts.wt. of a reinforcing filler, (F) 0.001-15 pts.wt. of a drip preventing agent, (G) 0-45 pts.wt. of melamine cyanurate and (H) 0-15 pts.wt. of a polystyrene-based resin having epoxy groups based on 100 pts.wt. of the total amount of the components A and B, with the proviso that the amount of the component G is 0.5-45 pts.wt. when the amount of the component B is <35 pts.wt.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-77396

(43)公開日 平成10年(1998)3月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 67/02	L NZ	C 08 L 67/02	L NZ	
C 08 K 5/3477	K J Z	C 08 K 5/3477	K J Z	
5/521	KKD	5/521	KKD	
5/524	KKD	5/524	KKD	
5/5399	KKD	5/5399	KKD	

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 25 頁) 最終頁に統べ

(21)出願番号	特願平9-8476	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成9年(1997)1月21日	(72)発明者	山本 正規 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(31)優先権主張番号	特願平8-37904	(72)発明者	岸本 伸太郎 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(32)優先日	平8(1996)2月26日	(74)代理人	弁理士 長谷川 嘉司
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平8-179114		
(32)優先日	平8(1996)7月9日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 難燃性ポリエスチル樹脂組成物およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 成形加工時の腐食性が少なく、難燃性に優れたポリエスチル組成物。

【解決手段】 下記成分 (A) ~ (H) を含有してなる難燃性ポリエスチル樹脂組成物。

(A) ポリエスチル樹脂	9.5~30 重量部
(B) ポリフェニレンエーテル樹脂及び/又は ポリフェニレンスルフィド樹脂	5.0~70 重量部
成分 (A) と成分 (B) 合計100重量部に対して、	
(C) 相溶化剤	0.05~10 重量部
(D) リン酸エスチル化合物又はホスホニトリル 化合物	2.0~45 重量部
(E) 強化充填剤	0~150 重量部
(F) 滴下防止剤	0.001~15 重量部
(G) シアヌル酸メラミン	0~45 重量部
(H) エポキシ基を含有するポリスチレン系樹脂	0~1.5 重量部
但し成分 (B) が35重量部未満の場合には、成分 (G) は0.5~45重量部とする。	

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分(A)～(H)を含有してなる

(A) ポリエステル樹脂	9.5～30重量部
(B) ポリフェニレンエーテル樹脂及び/又は ポリフェニレンスルフィド樹脂	5.0～70重量部
成分(A)と成分(B)合計100重量部に対して、	
(C) 相溶化剤	0.05～10重量部
(D) リン酸エステル化合物又はホスホニトリル 化合物	2.0～45重量部
(E) 強化充填剤	0～150重量部
(F) 滴下防止剤	0.001～15重量部
(G) シアヌル酸メラミン	0～45重量部
(H) エポキシ基を含有するポリスチレン系樹脂	0～15重量部

但し成分(B)が35重量部未満の場合には、成分

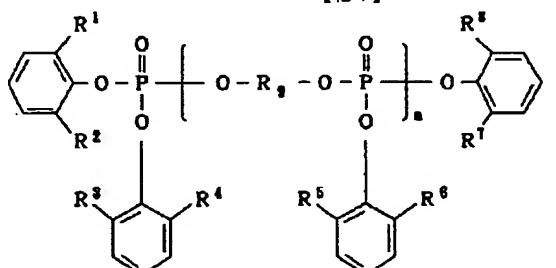
(G)は0.5～4.5重量部とする。

【請求項2】 成分(C)相溶化剤が亜リン酸トリエス
テルである請求項1記載の難燃性ポリエステル樹脂組成
物。

難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 成分(D)リン酸エステル化合物又はホ
スホニトリル化合物が、一般式(1)で表されるリン酸
エステル化合物である請求項1又は2記載の難燃性ポリ
エステル樹脂組成物。

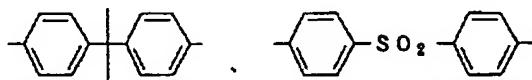
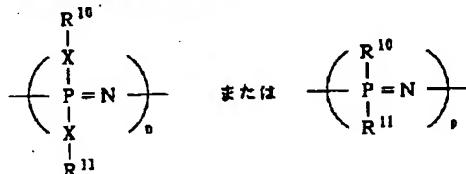
【化1】



... (1)

(R¹～R⁶は、H原子または炭素数1～6のアルキル基であり、mは0または1以上4以下の整数である。R⁹は以下から選ばれる構造を示す。)

【化2】

【請求項4】 成分(D)リン酸エステル化合物又はホ
スホニトリル化合物が、一般式(2)で表される基を有
するホスホニトリル化合物である請求項1記載の難燃性

または

【化3】

... (2)

(XはO、S、N-H原子を表し、R¹⁰、R¹¹は炭素数1～20のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基
であり、-X-R¹⁰、-X-R¹¹は同一でも異なっても
良い。n、pは1以上12以下の整数である。)

3

【請求項5】 成分(F)滴下防止剤として、層状珪酸塩を0.1~1.5重量部含有する請求項1~4のいずれかに記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項6】 成分(F)滴下防止剤が、反応性官能基を有する層状珪酸塩である請求項5記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項7】 成分(F)滴下防止剤として、フッ素含有ポリマーを0.001~1.0重量部含有する請求項1~4のいずれかに記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項8】 成分(F)滴下防止剤として、シリコンオイルを0.001~1.0重量部含有する請求項1~4のいずれかに記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項9】 成分(B)ポリフェニレンエーテル樹脂

(A)ポリエステル樹脂

(B)ポリフェニレンエーテル樹脂及び/又は

ポリフェニレンスルフィド樹脂

4

及び/又はポリフェニレンスルフィド樹脂が、重量比でポリフェニレンエーテル樹脂とポリフェニレンスルフィド樹脂を5~9.9重量%対9.5~1重量%の比で含む混合成分である請求項1~8のいずれかに記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項10】 成分(A)ポリエステル樹脂が、ポリアルキレンテレフタレートである請求項1~9のいずれかに記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項11】 下記成分(A)~(H)からなる組成物の製造法において成分(A)ポリエステル樹脂、成分(B)ポリフェニレンエーテル樹脂及び/又はポリフェニレンスルフィド樹脂及び(C)相溶化剤とを溶融混合せしめた後、残りの成分を溶融混合することを特徴とする難燃性ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

9.5~30重量部

成分(A)と成分(B)合計100重量部に対して、

(C)相溶化剤

0.05~10重量部

(D)リン酸エステル化合物又はホスホニトリル化合物

2.0~4.5重量部

(E)強化充填剤

0~150重量部

(F)滴下防止剤

0.001~1.5重量部

(G)シアヌル酸メラミン

0~4.5重量部

(H)エポキシ基を含有するポリスチレン系樹脂

0~1.5重量部

但し成分(B)が3.5重量部未満の場合には、成分

(G)は0.5~4.5重量部とする。

【請求項12】 (A)ポリエステル樹脂、(B)ポリフェニレンエーテル樹脂及び/又はポリフェニレンスルフィド樹脂及び(C)相溶化剤の溶融混合を、(B)成

分が可溶な有機溶媒の存在下に行う請求項11記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

ようになっている。従来ポリエステル樹脂用の難燃剤としては、臭素または塩素系の有機難燃剤が広く用いられているが、燃焼時に毒性かつ腐食性の臭化水素または塩化水素ガスや黒煙を多量に発生するという欠点を有している。

【請求項13】 成分(B)ポリフェニレンエーテル樹脂及び/又はポリフェニレンスルフィド樹脂が、重量比でポリフェニレンエーテル樹脂とポリフェニレンスルフィド樹脂を5~9.9重量%対9.5~1重量%の比で含む混合成分である請求項11又は12記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性ポリエステル樹脂組成物に関するものである。詳しくは高い難燃性を維持しながら優れた機械的性質、流動性、耐加水分解性、寸法安定性を有する難燃性ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、自動車部品、電気部品、電子部品等の射出成形部品に熱可塑性ポリエステル樹脂が幅広く使用されているが、上記用途において機械的性質・成形性のみならず、高度な難燃性を有する材料が要求される

【0003】非臭素系または非塩素系難燃剤としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの含水無機化合物が知られているが、これらの含水無機化合物は臭素系または塩素系難燃剤に比較して難燃効果が低いため、高い難燃性を有する製品を製造するためには、樹脂に対し多量に添加する必要があり、そのために機械的性質や成形性を著しく悪化させるという欠点を有していた。

【0004】またトリアジン環を有する窒素化合物を使用する方法(特公昭58-5939号公報、特公昭60-33850号公報)も知られているが、難燃効果が低いのみならず成形品の機械的性質を著しく低下せたり、金型汚染や樹脂表面にフリードアウトするなどの問題を有していた。さらに、非臭素系または非塩素系難燃剤としては種々のリン化合物も知られている。

【0005】赤リンは難燃効果が大きいため比較的の少量添加で高い難燃性の発現が可能ではあるものの、製品が赤色に着色すること、高温高湿下ではポリエステル樹脂の機械的性質を極端に低下させることなど実用面でも不十分であった。またリン酸エステル系難燃剤を用いる方

法（特公昭51-19858号公報、特公昭51-39271号公報等）も種々知られているが、臭素系または塩素系難燃剤に比較して難燃効果が不十分なため高レベルの難燃性の発現には樹脂に対し多量に添加する必要があり、これによる樹脂の結晶性の大幅な低下が機械的性質や成形性を著しく悪化させたり、リン酸エステル系難燃剤がポリエステル樹脂の耐加水分解性を極端に低下させるという欠点を有していた。また高い難燃性を発現するため多量に添加されたリン酸エステル系難燃剤が成形時に激しくブレートアウトするだけでなく製品表面にもブリードアウトし、外観不良や接点不良の原因ともなっていた。

【0006】特開昭60-47056号公報には、こうしたリン酸エステル難燃剤の低い難燃効果を補うべく、熱可塑性線状ポリエステル樹脂、有機リン酸エステルに加えてポリフェニレンエーテル樹脂、臭素系または塩素系難燃剤からなる難燃性ポリエステル組成物が開示されているが、臭素系または塩素系難燃剤による燃焼時の刺激性ガス、多量の黒煙の発生等の問題を抱えていた。また特開平5-339493号公報には、飽和ポリエス

ル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、赤リンからなる難燃性ポリエステル組成物が開示されているが、赤リンは熱安定性に劣り、また製品が赤色に着色することなど依然として実用面でも不十分であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状において本発明は前記した従来技術の欠点を解消すべくされたものである。本発明は、臭素原子や塩素原子を含有しない難燃剤を使用することで、成形加工時の腐食性ガスの発生を抑制し、燃焼時の刺激性ガス、腐食性ガス、黒煙の発生を飛躍的に抑制し、さらに高い難燃性を維持しながら、機械的性質、流動性、耐加水分解性、成形性、寸法安定性に優れた難燃性ポリエステル樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題について鋭意検討を重ねた結果、特定構造を持つ特定成分からなるポリエステル樹脂組成物が優れた難燃性、機械的性質、流動性、耐加水分解性、寸法安定性を有することを見出し、本発明に到った。すなわち本発明の要旨は、下記成分（A）～（H）を含有してなる難燃性ポリエス

ル樹脂組成物である。

95～30重量部

（A）ポリエステル樹脂

5.0～70重量部

（B）ポリフェニレンエーテル樹脂及び／又は
ポリフェニレンスルフィド樹脂

0.05～10重量部

成分（A）と成分（B）合計100重量部に対して、

（C）相溶化剤 0.05～10重量部

（D）リン酸エステル化合物又はホスホニトリル

2.0～45重量部

化合物 0～150重量部

（E）強化充填剤 0.001～15重量部

（F）滴下防止剤 0～45重量部

（G）シアヌル酸メラミン 0～15重量部

（H）エポキシ基を含有するポリスチレン系樹脂 0～15重量部

但し成分（B）が35重量部未満の場合には、成分

（G）は0.5～45重量部とする。

【0009】また、もう一つの本発明の要旨は、下記成分（A）～（H）からなる組成物の製造法において成分

（A）ポリエステル樹脂、成分（B）ポリフェニレンエ

ーテル樹脂及び／又はポリフェニレンスルフィド樹脂及び（C）相溶化剤とを溶融混合せしめた後、残りの成分を溶融混合することを特徴とする難燃性ポリエステル樹脂組成物の製造方法である。

（A）ポリエステル樹脂 95～30重量部

（B）ポリフェニレンエーテル樹脂及び／又は
ポリフェニレンスルフィド樹脂 5.0～70重量部

成分（A）と成分（B）合計100重量部に対して、

（C）相溶化剤 0.05～10重量部

（D）リン酸エステル化合物又はホスホニトリル

2.0～45重量部

化合物 0～150重量部

（E）強化充填剤 0.001～15重量部

（F）滴下防止剤 0～45重量部

（G）シアヌル酸メラミン 0～15重量部

（H）エポキシ基を含有するポリスチレン系樹脂 0～15重量部

但し成分（B）が35重量部未満の場合には、成分

（G）は0.5～45重量部とする。

【0010】本願発明の難燃性ポリエステル系樹脂組成

物及びその製造法は、上記従来技術の欠点を解決するも

のである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の難燃性ポリエステル系樹脂組成物を製造するために使用される成分（A）ポリエステル樹脂とは、少なくとも1種の2官能性カルボン酸成分と少なくとも1種のグリコール成分またはオキシカルボン酸の重結合により得られる少なくとも固有粘度0.50以上の熱可塑性ポリエステルを意味し、2官能性カルボン酸成分の具体例としてはテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、P,P-ジフェニルジカルボン酸、P,P-ジフェニルエーテルカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドテカン2酸、スペリン酸、アゼライン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げることができ、中でも芳香族ジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましく、特にはテレフタル酸またはテレフタル酸ジエステルが好ましい。

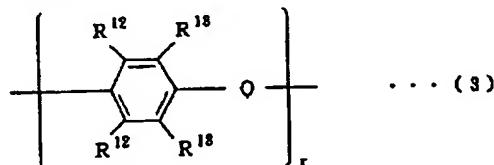
【0012】グリコール成分の具体例としては一般式、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_q\text{OH}$ （qは2~20の整数）で表される α 、 ω -アルキレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、またはこれらのエステル形成性誘導体等を挙げることができ、中でもエチレングリコール、1,4-ブタジオール等の α 、 ω -アルキレングリコールが好ましく、特には、1,4-ブタジオールが好ましい。またオキシカルボン酸の具体例としては、オキシ安息香酸、4-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などを挙げることができる。またこのようなポリエステルを形成する全酸成分または全ジオール成分の70モル%以上が単一成分であれば任意の共重合体であっても良い。さらにこのようなポリエステル60重量%以上とポリカーボネート、ABS樹脂等の他の熱可塑性重合物40重量%以下との混合物であっても本発明に適用することができる。

【0013】本発明の難燃性ポリエステル系樹脂組成物を製造するために使用される成分（B）ポリフェニレンエーテル樹脂（以下PPEと略記する）及び/又はポリフェニレンスルフィド樹脂（以下PPSと略記する）のPPEとは下記一般式（3）（式中、R¹²は水素原子、または第一級もしくは第二級アルキル基、アリール基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基を表し、R¹³は第一級あるいは第二級のアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基を表わす、rは10以上の整数を表す。）で示される構造を有する単独重合体または共重合体である。R¹²およびR¹³の第一級アルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-アミル、イソアミル、2-メチルブチル、n-ヘキシル、2,3

ージメチルブチル、2,3-もしくは4-メチルベンチルまたはヘプチルである。第二級アルキル基の好適な例としては、イソプロピル、sec-ブチルまたは1-エチルプロピルである。好適なPPEの単独重合体としては、例えば2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル単位からなるものである。好適な共重合体としては、上記単位と2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル単位との組み合わせからなるランダム共重合体である。

【0014】

【化4】



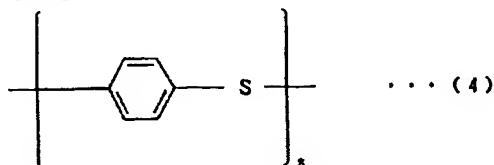
... (3)

【0015】本発明で使用する成分（B）のPPEは、クロロホルム中で測定した30°Cにおける固有粘度が、0.2~0.8dl/gであるのが好ましく、より好ましくは固有粘度が0.25~0.7dl/gのものであり、特には0.3~0.6dl/gのものが好適に使用される。固有粘度が0.2dl/g未満では組成物の耐衝撃性が不充分となり、0.8dl/gを超えるとゲル成分が多く、成形品外観が悪化する。

【0016】また、成分（B）はPPSを用いることができ、特にPPEと併用することが好ましい。本発明に適用されるPPSとは下記一般式（4）（sは10以上の整数を表す。）で示される構造を有する単独重合体または共重合体である。下記繰り返し単位を70モル%以上、好ましくは90モル%以上、最も好ましくはほぼ100モル%含む重合体である。また共重合成分としては、30モル%未満であれば、メタ結合、エーテル結合、スルファン結合、ビフェニル結合、アミノ基置換フェニルスルフィド結合、カルボキシル基置換フェニルスルフィド結合、アルキル基置換フェニルスルフィド結合、ニトロ基置換フェニルスルフィド結合、フェニル基置換フェニルスルフィド結合、アルコキシ基置換フェニルスルフィド結合、3官能フェニルスルフィド結合などを含有していても良いが、好ましくは10モル%未満が良く、特に5モル%未満が好ましい。

【0017】

【化5】

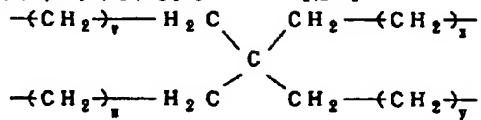


... (4)

【0018】PPEとPPSを併用する場合のPPEと

11

6-ジ-*t e r t*-ブチル-4-メチルフェニル)
(1, 2-エタンジオール) ホスファイト、(2, 6-
ジ-*t e r t*-ブチル-4-メチルフェニル) (1, 4-
-ブタンジオール) ホスファイト等が挙げられる。ま



12

た、 $u=2$ のとき、 R^{18} は一般式(7)に示すペンタエ
リスリチル構造のテトライル基等が挙げられる。

【0025】

【化8】

... (7)

【0026】(式中の v 、 w 、 x 、 y はそれぞれ0~6
の整数を表す。)

具体例としては、ジイソデシルペンタエリスリトールジ
ホスファイト、ジラウリルペンタエリスリトールジホス
ファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホス
ファイト、ジフェニルペンタエリスリトールジホスファ
イト、ビス(2-メチルフェニル) ペンタエリスリトール
ジホスファイト、ビス(3-メチルフェニル) ペンタエ
リスリトールジホスファイト、ビス(4-メチルフェニ
ル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 20
4-ジメチルフェニル) ペンタエリスリトールジホス
ファイト、ビス(2, 6-ジメチルフェニル) ペンタエリ
スリトールジホスファイト、ビス(2, 3, 6-トリメ
チルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、
ビス(2-*t e r t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリ
トールジホスファイト、ビス(3-*t e r t*-ブチルフ
エニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス
(4-*t e r t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリト
ールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*t e r t*-ブチ
ルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、
ビス(2, 6-ジ-*t e r t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリ
トールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*t e r t*-ブ
チル-4-エチルフェニル) ペンタエリスリトールジ
ホスファイト、ビス(ノニルフェニル) ペンタエリスリ
トールジホスファイト、ビス(ビフェニル) ペンタエリ
スリトールジホスファイト、ジナフチルペンタエリスリ
トールジホスファイト等が挙げられる。

【0027】これらの亜リン酸トリエステルの中では式
(6)の u は1又は2が好ましく、さらには式(6)の
 $u=2$ で一般式(7)に示すペンタエリスリチル構造の
テトライル基等を有するものがより好ましい。その中で
も、ビス(ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホ
スファイト、ビス(2, 4-ジ-*t e r t*-ブチルフェニル)

ニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス
(2, 6-ジ-*t e r t*-ブチル-4-メチルフェニ
ル) ペンタエリスリトールジホスファイト等がより好ま
しく、特にはビス(2, 4-ジ-*t e r t*-ブチルフェニ
ル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス
(2, 6-ジ-*t e r t*-ブチル-4-メチルフェニ
ル) ペンタエリスリトールジホスファイト等が好適に使
用される。

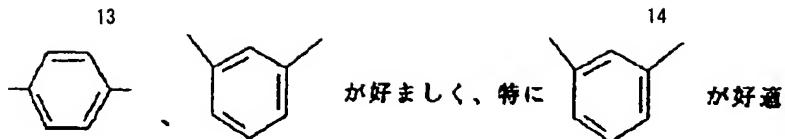
【0028】なお、本発明の組成物は、これら亜リン酸
トリエステルの分解(加水分解や熱分解等)により生じ
た化合物を含んでいても良い。成分(C)相溶化剤の添
加量は、成分(A)+(B)の合計100重量部に対して
0.05重量部~10重量部であり、好ましくは0.1~8.0
重量部、特には0.3~5.0重量部が好ましい。成分(C)
相溶化剤の量が0.05重量部より少ないと物性特に機械的強度や難燃性が低下し、10重量
部より多いと難燃性、製品の表面外観が低下する。

【0029】本発明の難燃性ポリエステル系樹脂組成物
を製造するために使用される成分(D)リン酸エステル
化合物の具体例としては、トリメチルホスフェート、ト
リエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ
オクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェ
ート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェ
ート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェ
ニルホスフェート等が挙げられるが、中でも下記一般
式(1)で表される化合物が好ましい。下記一般式

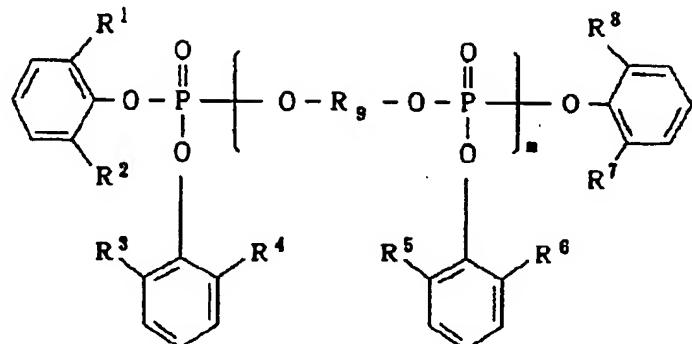
(1) 中 R^1 ~ R^8 はH原子または炭素数1~6のアル
キル基を示し、耐加水分解性を向上させるためには炭素
数6以下のアルキル基が好ましく、中でも炭素数2以下
のアルキル基が、特にはメチル基が好ましい。 m は0または
1以上4以下の整数であり、好ましくは1~3、中
でも1が好ましい。 R^9 は下記から選ばれる構造を示
し、中でも

【0030】

【化9】

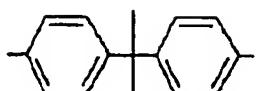


である。



... (1)

R⁹

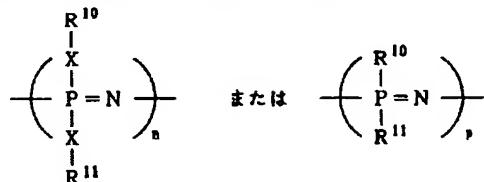


【0031】また成分(D)としては下記一般式(2)で表される基を有するホスホニトリル化合物も好適に用いられる。R¹⁰、R¹¹は炭素数1~20のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基であり、具体例としては、メチル、エチル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、ナフチル等が挙げられる。
nは1~12の整数であり、一般に3~10が特

に3または4が好ましい。また該ホスホニトリル化合物は線状重合体であっても環状重合体であっても構わないが、中でも環状重合体が好適に用いられる。下記一般式(2)においてXはO、S、N-Hを表すが、中でもO、N-Hがより好ましく、特にはOが好ましい。

【0032】

【化 10】



• • • (2)

【0033】(XはO、S、N-H原子を表し、R¹⁰、R¹¹は炭素数1~20のアリール基、アルキル基、シク

15

ロアルキル基であり、 $-X-R^{10}$ 、 $-X-R^{11}$ は同一でも異なっても良い。 n 、 p は1以上12以下の整数である。)

成分(D)の添加量は、成分(A)+(B)の合計100重量部に対して2.0~4.5重量部であり、好ましくは3.0~4.0重量部、特には5.0~3.0重量部が好ましい。(D)の添加量が2.0重量部より少ないと組成物の難燃性が不十分になり、4.5重量部より多いと機械的物性、耐加水分解性、成形性が著しく低下する。

【0034】本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物を製造するために使用される成分(E)強化充填剤としては、有機化合物であっても無機化合物であっても良く、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスピース、ミルドファイバー、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、ポロン繊維、炭素繊維、アラミド繊維、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニア、酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸ジルコニア、窒化ホウ素、炭化珪素、チタン酸カリウム、ウイスカーラ等が挙げられる。また成分(E)強化充填剤がポリエステル樹脂組成物に混合した後の平均アスペクト比は3.0以上が好ましく、より好ましくは5.0以上、最も好ましくは10以上である。

【0035】これら、成分(E)強化充填剤は1種または2種以上が併用され、通常、シラン系またはチタン系のカップリング剤等で予備処理したものを用いるのが好ましい。またカップリング剤とポリエステル樹脂組成物の接着性を向上させるために、無水マレイン酸等の酸無水物を添加しても良く、同時に有機過酸化物を添加し更に接着性を促進しても良い。これら成分(E)強化充填剤の添加量は、成分(A)+(B)合計100重量部に対して、0~150重量部が好ましく、さらには10~140重量部が、特には20~130重量部が好ましい。添加量が150重量部より多いと流動性が著しく低下する。

【0036】本発明のポリエステル樹脂組成物を製造するために使用される成分(F)滴下防止剤とは、燃焼時の樹脂の滴下を防止する性質を有した化合物を指し、具体的な例としては、シリコンオイル、シリカ、アスベスト、フッ素含有ポリマーやタルク、マイカなどの層状珪酸塩等が挙げられる。中でも組成物の難燃性の観点から好ましい滴下防止剤として、フッ素含有ポリマー、シリコンオイル、層状珪酸塩等が好適に用いられる。フッ素含有ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体がより好ましく、特にはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体が好適に用いられる。

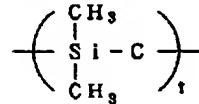
16

ロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体がより好ましく、特にはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体が好適に用いられる。

【0037】また、本発明に使用するフッ素含有ポリマーは、350°Cにおける溶融粘度が、 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^{16}$ (poise) のものが好ましく、中でも $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^{15}$ (poise)、特には $1.0 \times 10^{11} \sim 1.0 \times 10^{13}$ (poise) のものが好適に用いられる。溶融粘度が 1.0×10^{13} (poise) 未満であると燃焼時の滴下防止能が低下する傾向にあり、 1.0×10^{16} (poise) より大きくなると組成物の流動性が著しく低下する傾向にある。またシリコンオイルとは下記一般式(8)で表されるジメチルポリシロキサン骨格を有する化合物であり、末端または側鎖の一部あるいは全部がアミノ変性、エボキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、メタクリル変性、メルカブト変性、フェノール変性、ポリエーテル変性、メチルスチリル変性、アルキル変性、高級脂肪酸エステル変性、高級アルコキシ変性、フッ素変性を受け官能基化されていても良い。

【0038】

【化11】



【0039】(tは3以上の整数を表す。)

本発明に使用するシリコンオイルの粘度は25°Cにおいて、 $1000 \sim 30000$ (cSt) が好ましく、中でも $2000 \sim 25000$ (cSt)、特には $3000 \sim 20000$ (cSt) が好ましい。 1000 (cSt) 未満であると燃焼中の滴下防止作用が十分でなく難燃性が低下する傾向にあり、 30000 (cSt) より大きいと、増粘効果により組成物の流動性が著しく低下する傾向にある。

【0040】本発明のポリエステル樹脂組成物には、成分(F)滴下防止剤として層状珪酸塩を使用することが、溶融時の流動性の観点からより好ましい。層状珪酸塩としては、層状珪酸塩、変性層状珪酸塩(層間に4級有機オニウムカチオンを挿入した層状珪酸塩)、反応性官能基を付与した層状珪酸塩または変性層状珪酸塩が挙げられるが、層状珪酸塩のポリエステル樹脂組成物への分散性および滴下防止能の観点から、変性層状珪酸塩、反応性官能基を付加した層状珪酸塩または変性層状珪酸塩が好ましく、特にはエボキシ基、アミノ基、オキサゾリン基、カルボキシル基、酸無水物等の反応性官能基を付加した層状珪酸塩または変性層状珪酸塩が好適に用い

られる。官能基付与方法としては特に制限はないが、官能化試薬（シランカップリング剤）で処理する方法が簡単で好ましい。

【0041】具体例としては、3-グリジルオキシプロピルジメチルクロロシラン、 β -（3, 4-エポキシクロヘキシル）エチルジメチルクロロシラン、3-グリジルオキシプロピルトリクロロシラン等のエポキシ基を有するクロロシラン類、トリクロロシリル酢酸、3-トリクロロシリルプロピオン酸、5-カルボキシヘキシルジメチルクロロシラン等のカルボキシル基を有するクロロシラン類、3-メルカブトプロピルジメチクロロシラン、3-メルカブトプロピルトリクロロシラン、4-メルカブトフェニルジメチルクロロシラン等のメルカブト基を有するクロロシラン類、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するアルコキシシラン類、3-グリジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有するアルコキシシラン類等が挙げられるが、中でも3-グリジルオキシプロピルジメチルクロロシラン、 β -（3, 4-エポキシクロヘキシル）エチルジメチルクロロシラン、3-グリジルオキシプロピルトリクロロシラン等のエポキシ基を有するクロロシラン類、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するアルコキシシラン類、3-グリジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有するアルコキシシラン類が好ましく、さらには3-グリジルオキシプロピルジメチルクロロシラン、 β -（3, 4-エポキシクロヘキシル）エチルジメチルクロロシラン、3-グリジルオキシプロピルトリクロロシラン等のエポキシ基を有するクロロシラン類、3-グリジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有するアルコキシシラン類が好ましく、特には3-グリジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有するアルコキシシラン類が好ましく、これら官能化試剤の層状珪酸塩への接触方法は特に制限はないが、通常無溶媒または極性溶媒中での混合により行なう

ことが好ましい。

【0042】本発明に用いられる層状珪酸塩の具体例としては、モンモリノサイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、サボナイト、バイデライト、スブチナイト等のスマートサイト系粘土鉱物、L_i型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、L_i型四珪素フッ素雲母等が膨潤性合成雲母、バーミキュライト、フッ素バーミキュライト、ハロイサイト等が挙げられ、天然のものであっても合成されたものであっても良い。中でも、モンモリノサイト、ヘクトライト等のスマートサイト系粘土鉱物、L_i型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母が好ましく、特にモンモリノサイト、Na型フッ素テニオライト等が好ましい。なお、該層状珪酸塩は各々単独で用いても良く併用しても良い。

【0043】本発明に用いられる変性層状珪酸塩の層間に挿入される4級オニウムカチオンに特に制限はないが、好適に使用される具体例としては、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム等のトリメチルアルキルアンモニウム、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジデシルアンモニウム、ジメチルジデシルアンモニウム、ジメチルジテトラアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム等のジメチルジアルキルアンモニウムなどが挙げられる。

【0044】本発明のポリエステル樹脂組成物における成分（F）滴下防止剤の添加量は、成分（A）+（B）の合計100重量部に対して0.001~15重量部である。成分（F）が0.001重量部未満であると滴下防止効果が不十分であり、15重量部より多いと流动性、機械的性質が著しく低下する。ここで、成分（F）滴下防止剤として、上記フッ素含有ポリマー又はシリコンオイルを使用する場合の添加量は、成分（A）+（B）の合計100重量部に対して一般に0.001~10重量部であり、好ましくは0.005~8重量部、特には0.01~5.0重量部が好ましい。また、成分（F）滴下防止剤として、上記層状珪酸塩等を使用する場合の添加量は、成分（A）+（B）の合計100重量部に対して一般に0.1~15重量部であり、好ましくは0.3~12重量部、特には0.5~10重量部が好ましい。

【0045】本発明のポリエステル樹脂組成物に用いられる成分（G）シアヌル酸メラミンとはシアヌル酸とメラミンのほぼ等モル反応物であって、例えばシアヌル酸の水溶液とメラミンの水溶液とを混合し、90~100°Cの温度で攪拌下反応させ、生成した沈澱を濾過することにより得ることができる。該シアヌル酸メラミンの粒

19

径は0.01～1000ミクロン、好ましくは0.01～500ミクロンである。シアヌル酸メラミンのアミノ基または水酸基の内のいくつかが、他の置換基で置換されても良い。シアヌル酸メラミンの添加量は、成分(A)+(B)の合計100重量部に対して0～45重量部であり、好ましくは3.0～40重量部。特には5.0～30重量部が好ましい。特に、成分(B)が35重量部未満の場合には、シアヌル酸メラミンの添加量は0.5～45重量部であり、0.5重量部より少ないと難燃性が不十分となり、45重量部より多いと韌性や延性を低下させたり、ブリードアウトやブレートアウトを引き起ししたりする。成分(D)と成分(G)シアヌル酸メラミンの比率は、特に限定されるものではないが、通常1.0対9.0～9.0対1.0、中でも1.5対8.5～8.5対1.5、特には2.0対8.0～8.0対2.0が好ましい。一方、成分(B)が、35重量部以上の場合、高い難燃性を発現するために、シアヌル酸メラミンの添加は特に必要ない。

【0046】本発明のポリエステル樹脂組成物に用いられる成分(H)エポキシ基を含有するポリスチレン系樹脂としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートのグリシジルエーテル、グリシジルイタコネート等のエポキシ基を含有する共重合性不飽和モノマーからなる重合体をポリスチレンとブロック共重合又はグラフト共重合した構造を有する高分子化合物、エポキシ基を付加した樹型ポリスチレン、エポキシ基を付加したポリスチレン等を挙げることができる。

【0047】具体的な構造は特に限定されるものではないが、例としては、主鎖にエポキシ基を含有する共重合性不飽和モノマーからなる重合体であって側鎖がポリスチレンである樹型構造の高分子化合物、エポキシ基を含有する共重合性不飽和モノマーからなる重合体とポリスチレンをブロック共重合した直鎖状構造の高分子化合物、主鎖がポリスチレンであって側鎖がエポキシ基を含有する共重合性不飽和モノマーからなる重合体である樹型構造の高分子化合物、主鎖にエポキシ基を含有するポリスチレンであって側鎖がポリスチレンである樹型構造の高分子化合物、少量のエポキシ基を付加したポリスチレン等を挙げることができるが、中でも、主鎖にエポキシ基を含有する共重合性不飽和モノマーからなる重合体であって側鎖がポリスチレンである樹型構造の高分子化合物、主鎖にエポキシ基を含有するポリスチレンであって側鎖がポリスチレンである樹型構造の高分子化合物、少量のエポキシ基を付加した変性ポリスチレンが好ましく、特に、主鎖にエポキシ基を含有する共重合性不飽和モノマーからなる重合体であって側鎖がポリスチレンである樹型構造の高分子化合物が好ましい。これらのエポ

20

キシ基を含有するポリスチレン系樹脂は複数種のブレンドであっても良い。

【0048】成分(H)エポキシ基を含有するポリスチレン系樹脂のポリスチレンの重量平均分子量は一般に3000～500000であり、好ましくは5000～300000であり、特に好ましくは20000～200000である。重量平均分子量が3000未満或いは500000より大きいと耐衝撃性及び流動性が低下する傾向がある。この成分(H)エポキシ基を含有するポリスチレン系樹脂の添加量は、成分(A)+(B)の合計100重量部に対して0～15重量部であり、好ましくは12重量部以下、特には10重量部以下が好ましい。添加量が15重量部より多いと難燃性が著しく低下する場合があるため好ましくない。

【0049】本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物製造における各成分の混合方法としては、例えはブレンダーやミキサーなどを使用してドライブレンドする方法、押出機を使用して溶融混合する方法などが挙げられるが、通常スクリュー押出機を使用して溶融混合してストラップの押し出し、ペレット化する方法が適している。この場合、各成分を一括して溶融混合するよりも、成分(A)ポリエステル樹脂と成分(B)PPE及び/又はPPSと成分(C)相溶化剤の3成分を先に溶融混合した後に、残りの成分を混合する製造方法が、曲げ特性(弾性率及び強度)の観点から好ましい。特には、成分(A)～(C)の溶融混合の際、(B)成分が可溶な溶媒を添加することが好ましい。溶媒としては、キシレン、トルエン、トリクロロベンゼン、クロロホルム、アーロロナフタレン等が挙げられるが、腐食性ガス発生の抑制、脱溶媒の容易性の観点から、キシレン、トルエンが好ましく、特にはキシレンが好適に用いられる。難燃性ポリエステル樹脂組成物は、他の慣用の成分、例えは光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、接着促進剤、結晶化促進剤、滑剤、着色剤、発泡剤、可塑剤、増粘剤、防滴剤、離型剤、衝撃性改良剤、発煙抑制剤などを含み得て、射出成形、押出成形、圧縮成形などの種々の成形法で成形するのが良い。また、本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物の流動性を改良するため、難燃性、機械的物性をそこなわない範囲でポリスチレン系樹脂を加えることができる。

【0050】本発明による難燃性ポリエステル樹脂組成物は難燃性、機械的物性、耐加水分解性等に優れ、腐食性ガス発生による金型腐食がなく、さらに低比重、流動性に優れることから薄肉あるいは複雑な形状の成形品用途に好適に使用することができる。従つて、本発明組成物は電気機器、電子機器あるいはそれ等の部品を製造する材料として好適である。

【0051】

【実施例】以下に、本発明を実施例により更に詳しく説明する。なお、実施例中「部」は「重量部」を示す。

21

1) 難燃性

アンダーライターズラボラトリーズ (Underwriter's Laboratories Inc.) UL94 規格垂直燃焼試験、または限界酸素指数 (LOI: ASTM D-2863, JIS K7201) の測定を行うことにより評価した。

2) ポリマーの凝固点 (T_c)

デュポン社製DSC (TA-2000) を用いて、窒素雰囲気下、サンプル約10mgを16°C/分で260°Cまで昇温、その状態で5分間保持した後、降温速度16°C/分で30°Cまで降温して測定した。

3) 曲げ物性

ASTM D-790に準拠し曲げ試験を行い、曲げ弹性率 (kgf/cm²)、曲げ強度 (kgf/cm²) を測定した。

4) 耐衝撃性

ASTM D-256による1/8インチ厚のノッチ付きIZOD衝撃試験 (IZODと略記: 単位kg·cm/cm)を行った。

5) 耐加水分解性

120°Cの水蒸気に24時間暴露した後、上記引張試験を行い下式に基づき引張強度の保持率を測定し評価した。

強度保持率 (%) = (水蒸気暴露後の引張強度) / (水蒸気暴露前の引張強度) × 100

6) プレートアウト

目視観察により金型表面を調べた。

7) 離型性

シリnder-温度270°C、金型温度80°C、冷却時間10秒で100mm×100mmの格子状試験片を射出成形する際、型中央部の圧力センサー付きエジェクターピンにより成形品が金型から離型する時に加わる圧力を測定した。

8) 流動性

島津フロー-スターCFT500 (ノズル: 1mm径×10mm)を使用し、260°Cにおいて溶融粘度を測定した。

【0052】実施例1~27及び比較例1~15では下記の各成分を使用した。

(a) ポリブチレンテレフタレート (三菱エンジニアリングプラスチック (株) 製、商品名ノバルドウール、固有粘度0.85、以下PBTと略記する。)

(b) PPE (三菱エンジニアリングプラスチック (株) 製、商品名ユピエース、固有粘度0.45)

(c) ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト (アデカ (株) 製、商品名MARK PEP36)

(d) シアヌル酸メラミン (三菱化学 (株) 製)

(e) ガラス繊維 (日本電気硝子 (株) 製、エポキシラン処理品、3mmチップドストランド)

22

(f) ミルドファイバー (日本電気硝子 (株) 製、エポキシシラン処理品)

(g) ME100 (コーブケミカル (株) 、膨潤性合成蠣母)

(h) 有機変性ME100 (変性例: ジメチルジステリアリルアンモニウム)

(i) エポキシシラン処理ME100 (ME100にエポキシ基付与処理したもの。)

(j) エポキシシラン処理有機変性ME100 (有機M

E100にエポキシ基付与処理したもの。)

(k) ポリカーボネート (三菱エンジニアリングプラスチック (株) 製、商品名ノバレックス、固有粘度0.36、以下PCと略記する。)

(l) 液晶ポリエステル (三菱エンジニアリングプラスチック (株) 製、商品名ノバキュレートE321、以下LCPと略記する。)

(m) ポリエチレンテレフタレート (三菱化学 (株) 製、商品名ノバペックス、固有粘度0.65、以下PETと略記する。)

(n) ポリスチレン (三菱化学 (株) 製、商品名ダイヤレックス、メルトフローインデックス<200°C、荷重5kg>5.5g/10分、以下PStと略記する。)

(o) ポリテトラフルオロエチレン (ダイキン工業 (株) 製、四フッ化エチレン樹脂、ポリフロンF201)

(p) シリコーンオイル (信越シリコーン (株) 製、高粘度品KF-102; 7500cSt)

(q) モディパーA4100 (日本油脂 (株) 製、エチレン-グリシルメタクリレート共重合体にポリスチレンをグラフトした樹型構造。EGMA-g-PStと略記。EGMA/PSt=70/30重量%比である。)

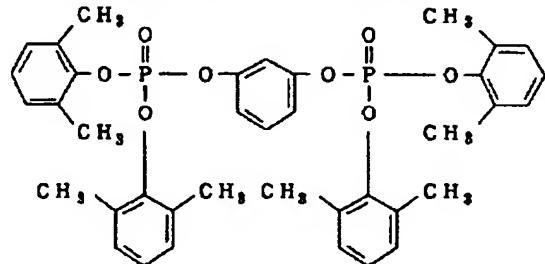
(r) レゼダGP500 (東亜合成化学 (株) 製、エポキシ変性ポリスチレンにポリスチレンをグラフトした樹型構造。(Epo-PSt)-g-PStと略記。)

(s) エポキシ変性ポリスチレン (メルトフローレート5.5g/10分のポリスチレン100重量部に対して、メタクリル酸グリシル3.0重量部及び2.5-ジメチル-2,5-ジー(タブチルバーオキシ)ヘキシ-3の0.015重量部をブレンドし、30mmの二軸押出機を使用して210°Cにて混練した後ペレット化した。未反応のメタクリル酸グリシルをアセトン抽出した後、紫外線吸収スペクトル測定からメタクリル酸グリシルの定量を行ったところ、1.7重量%反応していることが分かった。)

【0053】【実施例1】PBT80部、PPE20部、MARK PEP36の1.0部をブレンドし、これを30mmのペントタイプ二軸押出機 (日本製鋼所 (株) 製、二軸押出機ラボTEX30) を使用してパル温度270°Cにおいて溶融混練してストランドに押し出した後、ストランドカッターによりペレット化した。

23

得られたペレットを乾燥後、該ペレット100重量部に對して、下記構造式(10)のリン酸エステル化合物15部、シアヌル酸メラミン15部、ガラスチョップドストランド60部、エポキシシラン処理ME100の2.0部をドライブレンドしたものを溶融混練してストランドに押し出した後、ストランドカッターによりペレット化

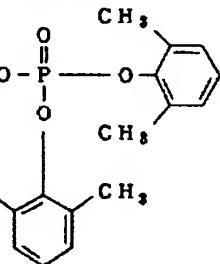


24

した。射出成形機(日本製鋼所(株)製、J28SA型)と、UL94燃焼試験片用及びLOI(限界酸素濃度指指数)用の金型を使用し、シリンダー温度270°C、金型温度80°Cにて各試験片の成形を行い評価した。

【0054】

【化12】



... (10)

【0055】【実施例2】PBT90部、PPE10部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。

【実施例3】PBT60部、PPE40部とした以外は20実施例1と同様な実験を行った。

【実施例4】PBT50部、PPE50部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。

【実施例5】構造式(10)のリン酸エステル化合物30部とし、シアヌル酸メラミンを使用しなかった以外は、実施例4と同様な実験を行なった。

【0056】【実施例6】PBT40部、PPE60部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。

【実施例7】ガラスチョップドストランド65部、PSt10部を使用した以外は、実施例6と同様な実験を行なった。

【実施例8】ガラスチョップドストランドを使用しない以外は実施例1と同様な実験を行った。

【実施例9】ガラスチョップドストランドを20部した以外は実施例1と同様な実験を行った。

【実施例10】ガラスチョップドストランドを100部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。

【0057】【実施例11】ミルドファイバー60部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。

【実施例12】有機変性ME100を2.0部とした以40

外は実施例1と同様な実験を行った。

【実施例13】エポキシシラン処理有機変性ME100を2.0部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。

【実施例14】実施例1で使用したリン酸エステル化合物7.5部、シアヌル酸メラミン22.5部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。

【実施例15】実施例1で使用したリン酸エステル化合物22.5部、シアヌル酸メラミン7.5部とした以外は実施例3と同様な実験を行った。

【0058】【実施例16】実施例1で使用したリン酸エステル化合物10部、シアヌル酸メラミン10部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。

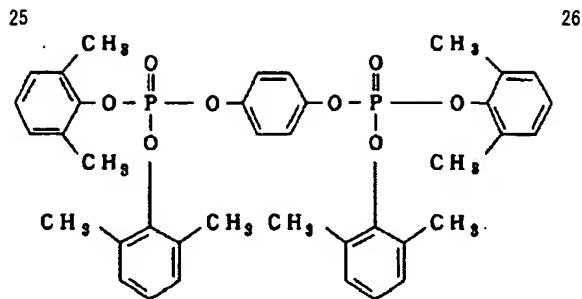
【実施例17】ポリテトラフルオロエチレン0.05部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。

【実施例18】シリコンオイル1.0部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。

【実施例19】下記構造式(11)のリン酸エステル化合物15部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。

【0059】

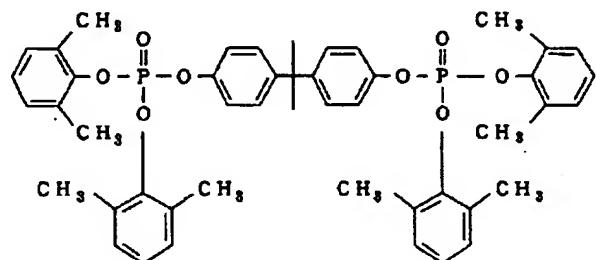
【化13】



... (11)

【0060】【実施例20】下記構造式(12)のリン酸エステル化合物15部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。

【0061】
【化14】

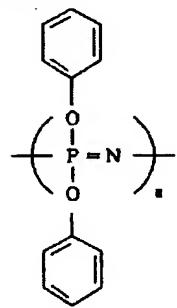


... (12)

【0062】【実施例21】下記構造式(13)のホスホニトリル化合物30部とし、シアヌル酸メラミンを用しなかった以外は実施例1と同様な実験を行った。

【0063】

【化15】



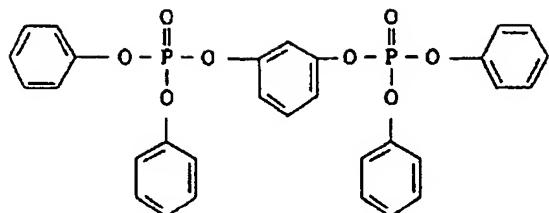
... (13)

【0064】【実施例22】下記構造式(14)のリン酸エステル化合物15部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。

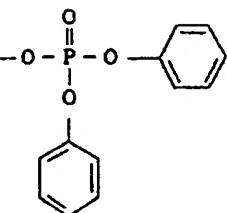
【0065】
30 【化16】

(n = 3 ~ 4)

27



28



... (14)

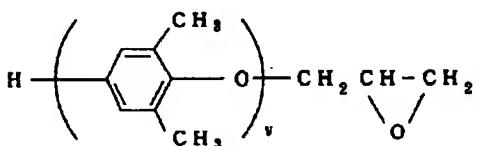
【0066】【実施例23】ポリエチレンテレフタレート80部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。

【実施例24】PPE15部、PPS5、0部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。【実施例25】PPE5、0部、PPS15部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。【実施例26】第一混練時に溶剤キシレン3、0部を添加した以外は実施例1と同様な実験を行った。

【実施例27】相溶化剤MARKPEP36に変えてエボキシ基付加PPE(下記構造式(15))5、0部を添加し、PPEを15部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。

【0067】

【化17】



... (15)

【0068】【実施例28】PBT80部、PPE20部、MARKPEP36の1、0部をブレンドし、これを30mmのベントタイプ二軸押出機(日本製鋼所

(株)製、二軸押出機ラボTEX30)を使用してパレル温度270°Cにおいて溶融混練してストランドに押し出した後、ストランドカッターによりペレット化した。得られたペレットを乾燥後、該ペレット100重量部に40対して、下記構造式(10)のリン酸エステル化合物15部、シアヌル酸メラミン15部、ガラスチョップドストランド60部、エポキシシラン処理ME100の2、0部、モディパーA4100の4、0部をドライブレンドしたものを溶融混練してストランドに押し出した後、ストランドカッターによりペレット化した。射出成形機(日本製鋼所(株)製、J28SA型)と、UL94燃焼試験片用、LOI用及びASTM試験片用の金型を使用し、シリンダー温度270°C、金型温度80°Cにて各試験片の成形を行い評価した。

【実施例29】モディパーA4100の4、0部に変えてレゼダGP500の4、0部を使用した以外は実施例28と同様な実験を行った。

【実施例30】モディパーA4100の4、0部に変えてエボキシ変性ポリスチレン(s)4、0部を使用した以外は実施例28と同様な実験を行った。

【0069】【比較例1】PBT100部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。難燃性、耐加水分解性が大幅に低下した。

【比較例2】PBT80部、PPE20部とし、MARKPEP36を使用しなかった以外は実施例1と同様な実験を行った。難燃性、機械的物性、耐加水分解性が大幅に低下した。

【比較例3】PBT60部、PPE40部とし、MARKPEP36を使用しなかった以外は実施例1と同様な実験を行った。難燃性、機械的物性、耐加水分解性が大幅に低下した。

【比較例4】PBT98部、PPE2、0部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。難燃性、耐加水分解性が大幅に低下した。

【比較例5】PBT10部、PPE90部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。溶融粘度が大幅に増大した。

【0070】【比較例6】リン酸エステル化合物30部とし、シアヌル酸メラミンを使用しなかった以外は実施例1と同様な実験を行った。難燃性、機械的物性が低下した。

【比較例7】リン酸エステル化合物を使用せず、シアヌル酸メラミン30部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。難燃性が大幅に低下した。

【比較例8】リン酸エステル化合物60部、シアヌル酸メラミン60部、ガラスチョップドストランド90部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。耐加水分解性が大幅に低下し、離型時の抵抗が大きく増加した他に、ブレートアウトがあった。

【比較例9】リン酸エステル化合物1、0部、シアヌル酸メラミン1、0部、ガラスチョップドストランド50部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。難燃性が大幅に低下した。

【比較例10】ガラスチョップドストランド180部と

29

した以外は実施例1と同様な実験を行った。溶融粘度と離型時の抵抗が大きく増加した。

【0071】【比較例11】エポキシシラン処理ME100を使用しなかった以外は実施例1と同様な実験を行った。燃焼中に樹脂の滴下があり、難燃性が低下した。

【比較例12】エポキシシラン処理ME100を20部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。溶融粘度と離型時の抵抗が大きく増加し、機械的物性が低下した。

【比較例13】MARKPEP36を20部とした以外は実施例1と同様な実験を行った。離型時の抵抗が大きく増加し、機械的物性が低下した他。プレートアウトがあった。

【比較例14】LCP50部、PBT50部、MARKPEP36の1.0部を使用した以外は実施例1と同様

30

な実験を行った。離型時の抵抗が大きく増加し、耐加水分解性、難燃性が大幅に低下した。

【0072】【比較例15】ポリカーボネート50部、PBT50部、MARKPEP36の1.0部を使用した以外は実施例1と同様な実験を行った。離型時の抵抗が大きく増加し、耐加水分解性、難燃性が大幅に低下した。

【比較例16】モディパーA4100を25部とした以外は実施例28と同様な実験を行った。

【比較例17】エポキシ変性ポリスチレン(s)を25部とした以外は実施例28と同様な実験を行った。実施例1~30、比較例1~17の配合割合及び評価結果を表1~表15に示す。

【0073】

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
PBT (部)	8.0	9.0	6.0	5.0	5.0	4.0	4.0	8.0	8.0	8.0	8.0
PPE (部)	2.0	1.0	4.0	5.0	5.0	6.0	6.0	2.0	2.0	2.0	2.0
PEP36 (部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
リサイクル (部) 式-10	1.5	1.5	1.5	3.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
アーマーラミン (部)	1.5	1.5	1.5	—	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
新規アーマーラミン (部)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.5	6.5	0	2.0	1.00	—
清掃ベル (部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.0
新規アーマーラミン (部)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
PSt (部)	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—

【0074】

40 【表2】

表 2

	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
PBT (部)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
PPE (部)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
PBP38 (部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
リン酸エスチル (部) 式-10	1.5	1.5	7.5	22.5	1.0	1.5	1.5	—	—
リン酸エスチル (部) 式-11	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—
リン酸エスチル (部) 式-12	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5
シアヌル酸メラン (部)	1.5	1.5	22.5	7.5	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5
ガラスチョップドストランド (部)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
エバキシジン処理ME100 (部)	—	—	2.0	2.0	—	—	—	2.0	2.0
有機酸性ME100 (部)	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—
1,4-ジカルボン酸有機酸性ME100 (部)	—	2.0	—	—	—	—	—	—	—
ポリテトラフルオロエチレン (部)	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—
シリコンオイル (部)	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—

40 【表3】

【0075】

表 3

	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27
PBT (部)	80	80	—	80	80	80	80
PET (部)	—	—	80	—	—	—	—
PPE (部)	20	20	20	1.5	5.0	20	1.5
PPS (部)	—	—	—	5.0	1.5	—	—
PEP36 (部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—
エポキシ基変性PPE (部)	—	—	—	—	—	—	5.0
リン酸エステル (部) 式-10	—	—	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ホスホニトリル (部) 式-13	3.0	—	—	—	—	—	—
リン酸エステル (部) 式-14	—	1.5	—	—	—	—	—
シアヌル酸メラミン (部)	—	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ガラスチョップドストランド (部)	60	60	60	60	60	60	60
エポキシシラン処理ME100 (部)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
キシレン (部)	—	—	—	—	—	3.0	3.0

【0076】

40 【表4】

表 4

	実施例28	実施例29	実施例30
PBT (部)	80	80	80
PPE (部)	20	20	20
PEP36 (部)	1.0	1.0	1.0
リン酸エステル式-10 (部)	15	15	15
シアヌル酸メラミン (部)	15	15	15
ガラスチョップドストランド (部)	60	60	60
エボキシラン処理ME100 (部)	2.0	2.0	2.0
モディバーア4100 (部)	4.0	—	—
レゼダGP500 (部)	—	4.0	—
エボキシ変性PSt (部)	—	—	4.0

【0077】

【表5】

表 5

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
PBT (部)	100	80	80	98	10	80	80	80	80
PPE (部)	—	20	40	20	90	20	20	20	20
PEP36 (部)	1.0	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
リン酸エステル式-10	15	15	15	15	15	80	0	60	1.0
シアヌル酸メラミン (部)	15	15	15	15	15	0	30	60	1.0
ガラスチョップドストランド (部)	60	60	60	60	60	60	60	90	50
エボキシラン処理ME100 (部)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

【0078】

30 【表6】

表 6

	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
PBT (部)	80	80	80	80	50	50	80	80
PPE (部)	20	20	20	20	—	—	20	20
LCP (部)	—	—	—	—	50	—	—	—
PCR (部)	—	—	—	—	—	50	—	—
PEP36 (部)	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0
リン酸エステル式-10	15	15	15	15	15	15	15	15
シアヌル酸メラミン (部)	15	15	15	15	15	15	15	15
ガラスチョップドストランド (部)	180	60	60	60	60	60	60	60
エボキシラン処理ME100 (部)	2.0	0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
モディバーア4100 (部)	—	—	—	—	—	—	25	—
エボキシ変性ポリスチレン (部)	—	—	—	—	—	—	—	25

【0079】

【表7】

表 7

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
UL 94	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0
LO I	31.5	29.8	32.4	33.4	32.9	34.6
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	79700	80600	77400	74800	75900	73100
曲げ強度 (kgf/cm ²)	1940	1850	1810	1860	1880	1810
水蒸気暴露後の 強度保持率 (%)	86	82	89	84	81	86
Tc (°C)	201	201	198	194	188	192
プレートアウト	無	無	無	無	無	無
溶融粘度 (ボイズ)	3400	3200	4300	5600	4200	7700
離型抵抗値 (kgf/cm ²)	47	45	52	51	58	53
IZOD衝撃強度 (kg·cm/cm)	8.1	8.3	-	-	-	-

【0080】

【表8】
表 8

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
UL 94	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0
LO I	30.1	28.6	29.5	31.8	30.3	31.3
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	72500	27200	48800	122000	50100	79200
曲げ強度 (kgf/cm ²)	1730	880	1470	2070	1260	1900
水蒸気暴露後の 強度保持率 (%)	84	80	86	90	77	85
Tc (°C)	180	200	202	202	201	200
プレートアウト	無	無	無	無	無	無
溶融粘度 (ボイズ)	5900	2300	2800	5200	2900	3300
離型抵抗値 (kgf/cm ²)	56	49	49	47	48	47
IZOD衝撃強度 (kg·cm/cm)	-	-	-	-	-	-

【0081】

【表9】

41

表 9

42

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
U L 9 4	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0
L O I	32.1	31.3	31.6	30.1	31.0	30.9
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	80200	78500	78900	79900	79000	78800
曲げ強度 (kgf/cm ²)	2060	1930	1840	1950	1900	1870
水蒸気曝露後の 強度保持率 (%)	85	88	79	89	84	85
T c (°C)	200	202	198	201	202	197
プレートアウト	無	無	無	無	無	無
溶融粘度 (ポイズ)	3500	3500	2900	3700	4200	4400
離型抵抗値 (kgf/cm ²)	48	46	45	48	54	58
I Z O D 衝撃強度 (kg·cm/cm)	-	-	-	-	-	-

【0082】

【表10】
表 10

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
U L 9 4	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0
L O I	31.3	30.5	30.8	30.4	31.9	31.9
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	79500	79100	79000	78900	78700	80200
曲げ強度 (kgf/cm ²)	1940	1910	1920	1950	1900	1940
水蒸気曝露後の 強度保持率 (%)	84	82	93	58	85	84
T c (°C)	200	202	200	202	200	200
プレートアウト	無	無	無	無	無	無
溶融粘度 (ポイズ)	3500	3600	3500	3500	3200	3800
離型抵抗値 (kgf/cm ²)	48	48	49	47	45	49
I Z O D 衝撃強度 (kg·cm/cm)	-	-	-	-	-	-

【0083】

【表11】

表 1 1

	実施例25	実施例26	実施例27
U L 9 4	V - 0	V - 0	V - 0
L O I	32.2	31.6	30.2
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	81500	80700	76700
曲げ強度 (kgf/cm ²)	1950	2030	1830
水蒸気暴露後の 強度保持率 (%)	85	87	83
T _c (°C)	201	201	198
ブレートアウト	無	無	無
溶融粘度 (ポイズ)	4400	3400	3700
離型抵抗値 (kgf/cm ²)	48	46	57
I Z O D 衝撃強度 (kg·cm/cm)	-	-	-

【0084】

【表12】
表 1 2

	実施例28	実施例29	実施例30
U L 9 4	V - 0	V - 0	V - 0
L O I	30.9	30.4	30.8
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	80900	80600	81000
曲げ強度 (kgf/cm ²)	1970	1950	1960
水蒸気暴露後の 強度保持率 (%)	90	87	89
T _c (°C)	201	199	200
ブレートアウト	無	無	無
溶融粘度 (ポイズ)	3400	3500	3400
離型抵抗値 (kgf/cm ²)	48	54	51
I Z O D 衝撃強度 (kg·cm/cm)	10.5	10.2	10.4

【0085】

【表13】

45

46

表 13

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
UL 94	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0	V-2
LOI	23.2	26.1	27.9	23.4	34.7	25.9
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	79500	65200	70400	79700	62400	72100
曲げ強度 (kgf/cm ²)	1940	990	1030	1890	1570	1020
水蒸気曝露後の 強度保持率 (%)	21	25	29	14	88	85
Tc (°C)	202	199	200	201	188	171
プレートアウト	無	無	無	無	無	無
溶融粘度 (ボイズ)	3100	3800	4800	3100	14300	3400
離型抵抗値 (kgf/cm ²)	46	47	52	47	184	152
I Z O D 衝撃強度 (kg·cm/cm)	6.2	2.3	2.1	6.4	—	—

【0086】

【表14】
表 14

	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
UL 94	V-2	V-0	V-2	V-0	V-2	V-2
LOI	25.0	32.0	25.7	28.7	26.1	23.7
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	73400	75700	78300	133000	78700	65100
曲げ強度 (kgf/cm ²)	1860	1020	1850	1570	1880	1070
水蒸気曝露後の 強度保持率 (%)	81	14	87	83	84	62
Tc (°C)	201	192	201	200	200	182
プレートアウト	無	有	無	無	無	有
溶融粘度 (ボイズ)	13900	2800	4100	9100	3600	8200
離型抵抗値 (kgf/cm ²)	44	143	49	141	46	153
I Z O D 衝撃強度 (kg·cm/cm)	—	—	—	—	—	—

【0087】

【表15】

表 15

	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
UL 94	V - 2	V - 2	V - 2	V - 2	V - 2
LOI	23.9	26.3	25.5	26.1	26.3
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	66400	73200	75300	68200	66100
曲げ強度 (kgf/cm ²)	1270	1810	1780	1620	1640
水蒸気暴露後の 強度保持率 (%)	34	28	25	85	81
Tc (°C)	172	171	173	199	198
プレートアウト	有	無	無	無	無
溶融粘度 (ポイズ)	4200	3500	4100	3900	3700
離型抵抗値 (kgf/cm ²)	173	158	154	168	181
I Z O D 衝撃強度 (kg·cm/cm)	-	-	-	5.7	5.3

【0088】

【発明の効果】本発明のポリエスチル樹脂系組成物は、難燃性に優れ、さらに難燃剤に臭素化合物、塩素化合物を含まないため、成形加工時の腐食性ガスの発生が飛躍

的に抑制される。また機械的性質、耐加水分解性、流動性、寸法安定性に優れ、成形時や長期使用時に昇華物や分解生成物を生じないため、電気・電子部品用樹脂として好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 08 L 71/12
81/02

識別記号

庁内整理番号

F I

C 08 L 71/12
81/02

技術表示箇所

L Q P
L R G